PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-124661

(43)Date of publication of application: 11.05.1999

(51)Int.CI.

C23C 4/08 C23C 14/00 C23C 16/44

(21)Application number: 09-299420

(71)Applicant:

ULVAC CORP

(22)Date of filing:

16.10.1997

(72)Inventor:

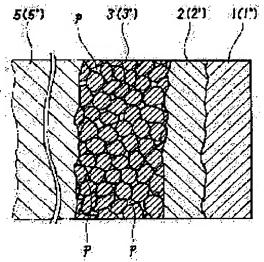
MATSUMOTO TAISUKE

(54) STRUCTURAL PARTS FOR COATING FORMING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide structural parts for a coating forming device which does not fall apart even if a coating forming material to be adhered grows and the coating thickness increases in the process of coating formation, thus free from the generation of particles and capable of easily falling apart the adhered coating forming material at the time of maintenance or the like in structural parts set to the inside of a coating forming device.

SOLUTION: In one side of a sheet of an aluminum alloy, grooves with 1 mm width are digged at 2 mm pitch in both longitudinal and horizontal directions, the corners of ruggedness formed with the depth as 2 mm are rounded to form into a base metal 1. The rugged faces are thermally sprayed with copper more easily dissoluble into sulfuric acid compared to the base metal 1 to form lower layer easily dissoluble metallic coating 2, and the surface is thermally sprayed with SUS420J2 to form porous metallic coating 3, which is formed into structural parts for a coating forming device. An adhered coating forming material 5 does not fall apart at the time of coating formation, and, at the time of maintenance, by its immersion into sulfuric acid, the sulfuric acid, via the porous metallic coating 3, infiltrates into and dissolves the lower layer easily dissoluble metallic coating 2, by which the adhered coating forming material 5 easily falls apart.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

28.10.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3534989

[Date of registration]

19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

2003-22777

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

25.11.2003

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *



JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The component part for membrane formation equipments characterized by forming the lower layer soluble metal membrane which consists of a metal which is easy to dissolve in an inorganic acid on the front face of said base material as compared with said base material in the component part for membrane formation equipments which uses as a base material a metaled plate or the plate of the metal with which magnitude prepared the irregularity below several mm or a millimeter on the front face, and forming the porous metal film on it.

[Claim 2] The component part for membrane formation equipments according to claim 1 with which the still more nearly same upper soluble metal membrane as said lower layer soluble metal membrane is formed on said porous metal film.

[Claim 3] The component part for membrane formation equipments according to claim 1 or 2 in which said lower layer soluble metal membrane and said upper soluble metal membrane are formed with copper, nickel, or an aluminium alloy.

[Claim 4] The component part for membrane formation equipments given in any from claim 1 in which said porous metal film is formed with a tungsten or stainless steel (SUS420J2) to claim 3 they are.

[Claim 5] The component part for membrane formation equipments given in any from claim 1 which is the plate of the aluminium alloy which the plate of said metal cannot dissolve in said inorganic acid easily rather than said lower layer soluble metal membrane or said upper soluble metal membrane, or aluminum to claim 4 they are.

[Claim 6] said lower layer soluble metal membrane, said porous metal film, and said upper soluble metal membrane — respectively — a spraying process — the component part for equipments given in any from claim 1 currently formed to claim 5 they are.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the component part of the membrane formation equipment by the vapor growth approaches, such as sputtering, GVD, and vacuum deposition, in more detail about the component part used within membrane formation equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although LSI, a liquid crystal display, a magneto-optic disk, a hard disk, etc. make the thin film by the membrane formation ingredient according to the purpose form in up to a substrate and are manufactured, it adheres to the substrate which a particle with a particle size of about several micrometers called particle at the time of this membrane formation is forming, and there is a problem which cannot be overlooked of reducing product yield sharply by short-circuiting wiring etc.

[0003] Various cures are taken against this, for example, speaking of membrane formation by sputtering About what is carried in from a conveyance system, and the thing to generate from target material, it is solved mostly. In current Component parts for membrane formation equipments other than the substrate in which a thin film should be made to form, for example, an adhesionproof board, (in order to prevent a membrane formation ingredient adhering to component parts for equipments other than a substrate) It adheres to the components arranged around the source of membrane formation, and the membrane formation ingredient which grew thickly with the passage of time is made into the large factor to which carrying out exfoliation omission in the middle of membrane formation, and dispersing invites generating of particle. However, before an adhesion membrane formation ingredient is omitted, suspending operation of membrane formation equipment and cleaning an adhesion membrane formation ingredient frequently reduces the operation time of membrane formation equipment sharply, and it raises cost. [0004] The technique of attaching in the front face of the component part for membrane formation equipments the metallic foil in which two or more irregularity was made forming by embossing, and a bellows-like metallic foil is indicated by each official report, such as JP,3-87356,A, JP,3-87357,A, JP,3-166361,A, and JP,3-166362,A, to the above-mentioned problem. And the electrolytic copper foil in which two or more irregularity was made to form by embossing is already marketed, for example, it piles up so that the front face may be covered according to the configuration of the component part for membrane formation equipments, and it is used with spot welding or a rivet, fixing. And since the stress used as the exfoliation plug of the membrane formation ingredient which was used within membrane formation equipment and adhered is deformed for the electrolytic copper foil itself by electrolytic copper foil and it eases stress with it, it is confirmed to prevention of exfoliation omission of an adhesion membrane formation ingredient. Although this electrolytic copper foil by which embossing was carried out is effective for prevention of exfoliation omission of an adhesion membrane formation ingredient, it is throwing away, and if installation removal is troublesome and also the thickness of an adhesion membrane formation ingredient exceeds a limit, it also has the problem that the electrolytic copper foil itself is torn by exfoliation stress, and the component part for membrane formation equipments is exposed with stress.

[0005] While performing glass bead blasting (GBB) which makes shot blasting which makes the front face of the component part for membrane formation equipments inject the shot of a minor diameter, and a glass ball inject as approaches other than this and achieving surface defecation Although the attempt which is going to make irregularity form, is going to increase surface area and is going to increase the adhesion force of an adhesion membrane formation ingredient also occurs Although the prevention effectiveness of exfoliation omission of an adhesion membrane formation ingredient is inadequate and also inadequate therefore, blasting processing will be repeated repeatedly, distortion by the impact heat at the time of blasting is accumulated in the component part for membrane formation equipments, and it may result in breakage.

[0006] Furthermore, shot blasting of the front face of the base material of the component part for membrane formation equipments is carried out, further, there is the approach of carrying out thermal spraying of the soft metal to up to it, for example, the method of making aluminum thermal–spraying film form in the front face of aluminum (aluminum) alloy base material, and it is used abundantly. At the point of soft aluminum thermal spraying film deform this approach for the exfoliation stress of an adhesion membrane formation ingredient, and make it ease, although it be rational, if the thickness of an adhesion membrane formation ingredient be set to about 0.5mm when a membrane formation ingredient be Ta (tantalum) system with large exfoliation stress, there be a problem of produce exfoliation between aluminum thermal spraying film and an aluminium alloy base material, and, now, the approach of solution be find out.

[0007] (Conventional example 1) As what solves the above problems, to JP,8-277460,A by application of an applicant for this patent, and "the component part for membrane formation equipments and its manufacture approach" for example, the part plan of A of <u>drawing 3</u>, as similarly shown in the partial side elevation of B Both directions in every direction are trenched [with a width of face of 1mm] in 2mm pitch by machining at one side of the plate of aluminum alloy. It considers as the base material which rounded off the crest M formed as a depth of 2mm, and Trough N, and after carrying out shot-blasting processing of the concave convex, it is immersed in the sulfuric acid of 17% of concentration in ordinary temperature for 24 hours, and what was rinsed and dried is indicated. And the adhesion-proof board created by making it such did not carry out exfoliation omission, even if Ta adhered to 5-6mm in thickness, but it was excellent as a component part which is not made to generate particle in membrane formation equipment over a long period of time. [0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is performed that the component part for membrane formation equipments to which

the membrane formation ingredient and red removes and carries out the reuse of the adhern membrane formation ingredient in the time of the maintenance of membrane formation equipment etc. However, in that there is no exfoliation dedropping, even if a membrane formation ingredient adheres thickly, although the component part for membrane formation equipments of the conventional example 1 is desirable Even if immersed in a sulfuric acid or a nitric acid, the component part to which there is difficulty in removing mechanically the membrane formation ingredient which adhered thickly in the time of the maintenance of membrane formation equipment etc., and the membrane formation ingredient adhered According to the class of membrane formation ingredient, there was a problem about the reuse of the component part for membrane formation equipments rather than the dissolution of an adhesion membrane formation ingredient — the direction of the dissolution of a component part advances previously.

[0009] It aims at offering the component part for membrane formation equipments which this invention is made in view of the above-mentioned problem, does not carry out exfoliation omission even if a membrane formation ingredient adheres thickly at the time of membrane formation, but removes an adhesion membrane formation ingredient and can carry out a reuse easily in the time of the maintenance of membrane formation equipment etc.

[Means for Solving the Problem] Although the above-mentioned technical problem is solved by the configuration of claim 1 If it illustrates according to the gestalt of operation of the solution means, drawing 1 will be the expanded sectional view of the surface part of the component part for membrane formation equipments. This component part on the front face of the base material 1 which consists of a metaled plate, for example, the plate of an aluminium alloy (A5052) The above-mentioned technical problem is solved with the component part for membrane formation equipments which formed the lower layer soluble metal membrane 2 which consists of a metal which is easy to dissolve in an inorganic acid as compared with a base material 1, for example, copper, formed the porous metal film 3 by stainless steel (SUS420J2), and was further formed in this way on it. [0011] Although the thickness of the adhering membrane formation ingredient will increase with the membrane formation passage of time if this component part for membrane formation equipments is used within membrane formation equipment By considering as the base material which made the front face concave convex, even if the exfoliation stress of a membrane formation ingredient is size If immersed in an inorganic acid, the component part for membrane formation equipments which did not carry out exfoliation omission in the middle of membrane formation but which was removed at the time of a maintenance The inorganic acid which permeates via the porous metal film 3 from the edge of a component part, for example, a sulfuric acid and a nitric acid, Or the lower layer soluble metal membrane 2 is dissolved by those mixed acids, and since the membrane formation ingredient 5 which adhered thickly is comparatively omitted from a base material 1 with the porous metal film 3 for a short time, a reuse can be easily presented with a base material 1. [0012]

[Embodiment of the Invention] The component part for membrane formation equipments by the gestalt of operation of this invention is produced considering a metaled plate or the metaled plate which prepared irregularity in the front face as a base material. Although especially a metaled class is not limited, generally an aluminium alloy, aluminum, stainless steel (SUS304), titanium, etc. are used. When preparing irregularity on the surface of a base material, it is desirable to consider as an aluminium alloy or aluminum in respect of machinability. The front face showed the example of a concave convex base material to drawing 3 and drawing 4. Drawing 3 shows the base material 1 which prepared the comparatively square irregularity in the front face, and B of the part plan and drawing 3 of A of drawing 3 is a partial side elevation. That is, it trenches [with a width of face of 1mm] in 2mm pitch in a lengthwise direction and a longitudinal direction at one side of a tabular base material with a thickness of 5mm, respectively, and the angle of the crest M formed considering the depth as 2mm and Trough N is rounded off. Of course, the depth of this irregularity and the pitch of width of face are good also as 1mm or less. In addition, as shown in the part plan of A of drawing 4 R> 4, and the partial side elevation of B of drawing 4, it is good also as base material 1' which prepared roundish irregularity in the front face. Although a front face may use a plane base material when it is a membrane formation ingredient with small exfoliation stress, illustration of the base material is omitted. And as a front face is shown in drawing 1 which is the sectional view of the surface part glass bead blasting or after carrying out shot-blasting processing and considering as a split face, removing dirt if a base material 1 is explained, the component part for membrane formation equipments forms in the front face of a base material 1 the lower layer soluble metal membrane 2 which consists of a metal which is easy to dissolve in an inorganic acid as compared with a base material 1, and forms the porous metal film 3 in up to it in piles. [0013] The lower layer soluble metal membrane 2 shown in drawing 1 carries out thermal spraying of the metal which is easy to dissolve in inorganic acids, such as a sulfuric acid and a nitric acid, or those mixed acids as compared with a base material, for example, the Cu, (copper) to the front face of a base material 1, and is formed. Although there is no limit in the thickness of the lower layer soluble metal membrane 2, it is desirable to consider as within the limits with a thickness of 0.05-0.15mm in consideration of cost and a use. Incidentally the dissolution rate ratio when carrying out ordinary temperature immersion of 2-3 sorts of metals at the sulfuric acid of 17% of concentration set to 1 the aluminium alloy (A5052) which is the ingredient of a base material 1, and Cu was [20 and the aluminium alloy (A2017) of 25 and nickel (nickel)] 2. Of course, if Cu and not only nickel but the membrane formation ingredient 5 (an alternate long and short dash line shows $\frac{drawing 1}{2}$) to which the aluminium alloy (A2017) was sufficient, and solubility is size and adhered as compared with the ingredient of a base material 1 tends to exfoliate from a base material 1 with the porous metal film 3 in the metal in which the lower layer soluble metal membrane 2 is made to form, especially a metaled class will not be limited. Of course, you may be an alloy. Moreover, it cannot be overemphasized that the above-mentioned dissolution rate ratio changes with classes of inorganic acid used for immersion. [0014] Moreover, the porous metal film 3 formed in up to the lower layer soluble metal membrane 2 in piles carries out thermal spraying of the metal which has the comparatively high melting point, for example, the stainless steel, (SUS420J2), and is formed. Although especially the thickness of the porous metal film 3 is not limited, either, it is desirable to consider as within the limits with a thickness of 0.1-0.3mm in consideration of cost and a use. As everyone knows, by forming membranes in the condition that the front face of the metal particle by which thermal spraying is carried out fuses, and the interior is not fusing completely, the porous metal film 3 includes the continuation pore p of 4 - 15% of porosity, and is formed. That is, in the relation of the metaled melting point and the spray condition (thermal-spraying temperature, in addition to this) to be used, the porous metal film 3 by various kinds of metals can be formed. The continuation pore p serves as a path of an inorganic acid, an inorganic acid permeates, and this porous metal film 3 is contributed to dissolving the lower layer soluble metal membrane 2, when the component part for membrane formation equipments to which the membrane formation ingredient adhered is immersed in an inorganic acid. Therefore, it is desirable that it uses the metal which has rigidity comparatively desirably for formation of the porous metal film 3 that the porous metal film 3 is destroyed by the exfoliation stress of the adhesion membrane formation

ingredient 5. Of course, it is required to be the metal which cannot be easily dissolved by the immersed inorganic acid. From those viewpoints, Ta, W (tungsten), etc. are suitable in addition to the above-mentioned stainless steel (SUS420J2). [0015] Even if the adhesion membrane formation ingredient 5 grows and the component part for membrane formation equipments constituted as mentioned above becomes about 5mm in thickness at the time of membrane formation within membrane formation equipment, it does not carry out exfoliation omission. And in the time of the maintenance of membrane formation equipment etc., if the component part with which the adhesion membrane formation ingredient 5 grew thickly is picked out from membrane formation equipment, for example, it is immersed in a sulfuric acid, a sulfuric acid will permeate via the porous metal film 3 exposed to the edge surface part of a component part, the lower layer soluble metal membrane 2 will be dissolved, and, 5 – 15 hours after, the adhesion membrane formation ingredient 5 will be omitted from a base material 1 with the porous metal film 3. After rinsing and drying, the reuse of the base material 1 with which the adhesion membrane formation ingredient 5 was omitted is carried out by forming the soluble metal membrane 2 in the front face again, and forming the porous metal film 3 in up to it further.

[0016] Although the above-mentioned component part for membrane formation equipments is the case of the bilayer film configuration in which the lower layer soluble metal membrane 2 and the porous metal film 3 were made to form in the front face of a base material 1, as shown in <u>drawing 2</u>, the lower layer soluble metal membrane 2 and the same upper soluble metal membrane 4 are made to form in up to the porous metal film 3 further, it is good also as 3 layer membrane configurations, and the immersion time amount to the inorganic acid which exfoliation of an adhesion membrane formation ingredient takes is mostly halved by carrying out like this.

[0017]

[Example] Next, an example explains concretely the component part for membrane formation equipments of this invention. [0018] (Example 1) one side of the base material 1 which has the front face of the square irregularity shown in drawing3, i.e., a plate with a thickness [of an aluminium alloy (A5052)] of 5mm, was cut with the end mill, it was alike, respectively, and trenched [with a width of face of 1mm] in 2mm pitch, and the base material 1 which has the irregularity which rounded off the crest M of a lengthwise direction and a longitudinal direction formed considering the depth as 2mm and the angle Of Trough N was prepared. Glass bead blasting processing of the concave convex of this base material 1 was carried out, and it considered as the split face, removing surface dirt. Subsequently, as shown in drawing1, thermal spraying of the Cu which is easy to dissolve in a sulfuric acid was carried out to the front face of a base material 1, and the lower layer soluble metal membrane 2 with a thickness of 0.1mm was formed, and thermal spraying of the stainless steel (SUS420J2) was further carried out to up to it, and it considered

as the plate which forms the porous metal film 3 with a thickness of 0.2mm, and has a bilayer metal membrane. [0019] It combined with tubed and those plates were installed in the perimeter of Ta target plate of the membrane formation equipment which prepares two or more plates of the above-mentioned bilayer metal membrane, is made SUPPATA [Ta] within a vacuum tub, and forms membranes to a glass substrate so that a concave convex might serve as the inside, and it considered as the adhesion-proof board. Although thickness increased, even if thickness was set to 5-6mm, the adhesion membrane formation ingredient 5 of Ta enlarged by exfoliation stress did not carry out the exfoliation omission of the adhesion membrane formation ingredient 5 which consists of Ta adhering to an adhesion-proof board, as membrane formation actuation was started and the number of batches was piled up. The irregularity prepared in the adhesion-proof board depends this on having distributed exfoliation stress.

[0020] Moreover, after the halt of membrane formation actuation, although Ta supplied to the immersion tub which removed the adhesion-proof board which adhered thickly from membrane formation equipment, and stretched the sulfuric acid of concentration 17%, the adhesion membrane formation ingredient 5 of Ta was omitted from the adhesion-proof board with the porous metal film 3 after about 10-hour progress. This is because the sulfuric acid permeated the inside of the porous metal film 3 by stainless steel (SUS420J2) and dissolved the lower layer soluble metal membrane 2 of Cu. After taking out the base material 1 with which this Ta affix dropped out from the immersion tub and carrying out rinsing desiccation, form the lower layer soluble metal membrane 2 of Cu in that front face like the case of the new base material 1 mentioned above, the porous metal film 3 of stainless steel (SUS420J2) is made to form, and reuse could be easily presented with the base material 1.

[0021] (Example 2) After carrying out glass bead blasting processing of the concave convex of the base material 1 used in the example 1 and considering as a split face, removing surface dirt, as shown in drawing 2 After carrying out thermal spraying of the Cu to the front face of a base material 1 and forming the lower layer soluble metal membrane 2 with a thickness of 0.05mm in it, carry out thermal spraying of the stainless steel (SUS420J2), and the porous metal film 3 with a thickness of 0.2mm is formed. Furthermore, it considered as the plate which carries out thermal spraying of the Cu, forms the lower layer soluble metal membrane 4 with a thickness of 0.05mm on it, and has a three-layer metal membrane. It combined with tubed, and the plate of the above-mentioned three-layer metal membrane was installed, and was used as the adhesion-proof board so that the concave convex of those plates might serve as the inside around the same Ta target plate of membrane formation equipment as an example 1. Although thickness increased, the adhesion membrane formation ingredient 5 which consists of Ta adhering to an adhesion-proof board did not carry out exfoliation omission, even if thickness was set to 5-6mm, as the number of batches of membrane formation was piled up.

[0022] Moreover, although Ta removed the adhesion-proof board which adhered thickly and was immersed in the sulfuric acid of concentration 17%, the adhesion membrane formation ingredient 5 reduced by half the immersion time amount to omission in about 5 hours after a halt of membrane formation actuation as compared with the case of dedropping and an example 1. This is considered to be because for the sulfuric acid which permeated the inside of the porous metal film 3 of stainless steel (SUS420J2) to have dissolved the lower layer soluble metal membrane 2 and the upper soluble metal membrane 4 of Cu in coincidence. After taking out the base material 1 with which the adhesion membrane formation ingredient 5 was omitted from the immersion tub and carrying out rinsing desiccation, the base material 1 could be easily reused by making the three-layer metal membrane which consists of the lower layer soluble metal membrane 2 by Cu, porous metal film 3 by stainless steel (SUS420J2), and a lower layer soluble gold film 4 by Cu form in the front face like the case of the new base material 1.

[0023] One side of a' [5mm base material 1' which has the front face of irregularity with the roundness shown in drawing 4], i.e., thickness of an aluminium alloy (A5052), plate is cut with an end mill. (Example 3) it was alike, respectively, and trenched [with a width of face of 1mm] in 2mm pitch, and base material 1' which has the irregularity which attached the roundness of the crest M of a lengthwise direction and a longitudinal direction formed considering the depth as 2mm andR0.5mm of troughs was prepared [N]. Shot-blasting processing of the concave convex of this base material 1' was carried out, and it considered as the split face, removing surface dirt. Subsequently, drawing 1 was used, thermal spraying of the nickel which is easy to dissolve in a sulfuric

acid on the front face of base material 1' was carried out, with a thickness of 0.1mm lower layer soluble metal membrane 2' was

formed, thermal spraying of the standards steel (SUS420J2) was further carried out to up to with a thickness of 0.2mm porous metal film 3' was formed, and the plate which has a bilayer metal membrane was produced.

[0024] Two or more plates of the above-mentioned bilayer metal membrane were prepared, and it considered as the wall material of a vacuum tub. Namely, SiO2 currently formed in Si (silicon) substrate All over the TiN (titanium nitride) thin film on the film (oxidization silicon), the wall material of the above-mentioned bilayer metal membrane was attached in a part of internal surface of the vacuum tub of the membrane formation equipment of a CVD method in which W film is made to form by WF6 gas (6 fluoridation tungsten) and H2 gas (hydrogen) so that those concave convexes might become with the inside. The thickness of adhesion membrane formation ingredient 5' it is thin from W in the concave convex of wall material increased as membrane formation actuation was started and the number of batches was piled up, but even if thickness was set to 5-6mm, adhesion membrane formation ingredient 5' of W did not drop out.

[0025] Moreover, after the halt of membrane formation actuation, although W supplied to the immersion tub which removed the wall material which adhered thickly and stretched the sulfuric acid of concentration 17%, affix membrane formation ingredient 5' dropped out of wall material with porous metal film 3' after about 10-hour progress, moreover — an example — one — the same — adhesion — membrane formation — an ingredient — five — ' — having dropped out — a base material — one — ' — immersion — a tub — from — taking out — rinsing — desiccation — having carried out — after — having mentioned above — a new article — a base material — one — ' — a case — the same — carrying out — the — a front face — nickel — depending — a lower layer — soluble — a metal membrane — two — ' — stainless steel (SUS420J2) — depending — porous metal — the film — three — ' — it forms and base material 1' could be reused easily.

[0026] Although the component part for membrane formation equipments by the gestalt of the gestalt of this operation is constituted as mentioned above and acts, of course based on the technical thought of this invention, various deformation is possible for this invention, without being restricted to these.

[0027] For example, in the gestalt of this operation, although the internal surface of an adhesion-proof board and a vacuum tub was illustrated as a component part for membrane formation equipments, it cannot be overemphasized that various kinds of component parts other than these are contained in the component part of this invention. Although a component part may call the same components by different name depending on the class and type of membrane formation equipment

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-124661

(43)公開日 平成11年(1999)5月11日

(51) Int.Cl. ⁸		識別記号	FΙ			
C 2 3 C	4/08		C 2 3 C	4/08		
	14/00			14/00	В	
	16/44			16/44	J	

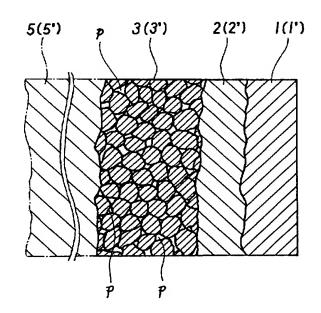
		審査請求	未請求 請求項の数6 FD (全 6 頁)		
(21)出願番号	特願平9-299420	(71)出顧人	000231464 日本真空技術株式会社		
(22)出顧日	平成9年(1997)10月16日		神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地		
		(72)発明者	松本 泰輔 神奈川県茅ケ崎市萩園2500 日本真空技術 株式会社内		
		(74)代理人	弁理士 飯阪 泰雄		

(54) 【発明の名称】 成膜装置用構成部品

(57)【要約】

【課題】 成膜装置内に設置される構成部品において、成膜途中には付着する成膜材料が成長し膜厚が増大しても脱落せず、従ってパーティクルを発生させず、メンテナンス時等においては付着成膜材料を容易に脱落させ得る成膜装置用構成部品を提供すること。

【解決手段】 アルミニウム合金の板材の片面に縦横の両方向に2mmピッチで幅1mmの溝を掘り、深さを2mmとして形成される凹凸の角を丸めて母材1とする。その凹凸面に、母材1と比較して硫酸に溶解し易い銅を溶射して下層易溶性金属膜2を形成し、その上へSUS420J2を溶射して多孔性金属膜3を形成して成膜装置用構成部品とする。成膜時には付着成膜材料5は脱落せず、メンテナンス時には硫酸に浸漬することにより、硫酸が多孔性金属膜3を経由し浸入して下層易溶性金属膜2を溶解するので、付着成膜材料5は容易に脱落する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の板材、もしくは表面に大きさが数 ミリメートルまたはミリメートル以下の凹凸を設けた金 属の板材を母材とする成膜装置用構成部品において、 前記母材の表面に前記母材と比較して無機酸に溶解し易 い金属からなる下層易溶性金属膜が形成されており、そ の上に多孔性金属膜が形成されていることを特徴とする 成膜装置用構成部品。

【請求項2】 前記多孔性金属膜の上に更に前記下層易 溶性金属膜と同様な上層易溶性金属膜が形成されている 請求項1に記載の成膜装置用構成部品。

【請求項3】 前記下層易溶性金属膜および前記上層易 溶性金属膜が銅、ニッケル、またはアルミニウム合金に よって形成されている請求項1または請求項2に記載の 成膜装置用構成部品。

【請求項4】 前記多孔性金属膜がタングステンまたは ステンレス鋼(SUS420J2)によって形成されて いる請求項1から請求項3までの何れかに記載の成膜装 置用構成部品。

【請求項5】 前記金属の板材が前記下層易溶性金属膜 20 または前記上層易溶性金属膜よりも前記無機酸に溶解し 難いアルミニウム合金またはアルミニウムの板材である 請求項1から請求項4までの何れかに記載の成膜装置用 構成部品。

【請求項6】 前記下層易溶性金属膜、前記多孔性金属 膜、および前記上層易溶性金属膜がそれぞれ溶射法よっ て形成されている請求項1から請求項5までの何れかに 記載の装置用構成部品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は成膜装置内で使用さ れる構成部品に関するものであり、更に詳しくは、スパ ッタリング、CVD、真空蒸着等の気相成長方法による 成膜装置の構成部品に関するものである。

[0002]

【従来の技術】LSI、液晶ディスプレイ、光磁気ディ スク、ハードディスク等は基板上へ目的に応じた成膜材 料による薄膜を形成させて製造されるが、この成膜時に パーティクルと称される粒径数μm程度の微粒子が成膜 中の基板に付着し配線を短絡させるなどにより製品収率 40 を大幅に低下させるという看過できない問題がある。

【0003】これに対しては種々の対策が講じられてお り、例えばスパッタリングによる成膜について言えば、 搬送系から持ち込まれるもの、ターゲット材から発生す るものなどについてはほぼ解決され、現在では、薄膜を 形成させるべき基板以外の成膜装置用構成部品、例えば 防着板(成膜材料が基板以外の装置用構成部品へ付着す ることを防ぐために、成膜源の周囲に配置される部品) に付着し、時間の経過と共に厚く成長した成膜材料が成 生を招く大きい要因とされている。しかし、付着成膜材 料が脱落する前に成膜装置の運転を停止して付着成膜材 料を頻繁にクリーニングすることは成膜装置の稼動時間 を大巾に低下させてコストを上昇させる。

【0004】上記の問題に対して、特開平3-8735 6号、特開平3-87357号、特開平3-16636 1号、特開平3-166362号等の各公報には、エン ボス加工により複数の凹凸を形成させた金属箔や蛇腹状 金属箔を成膜装置用構成部品の表面に取り付ける技術が 開示されている。そして、例えばエンボス加工によって 複数の凹凸を形成させた電解銅箔は既に市販されてお り、成膜装置用構成部品の形状に応じてその表面を覆う ように重ね、スポット溶接やリベットによって固定して 使用されている。そして電解銅箔は、成膜装置内で使用 され付着した成膜材料の剥離せんとする応力によって電 解銅箔自身が変形されて応力を緩和するので、付着成膜 材料の剥離脱落の防止に有効であるとされている。この エンボス加工された電解銅箔は付着成膜材料の剥離脱落 の防止に効果的ではあるが、使い捨てであり取り付け取 り外しが面倒であるほか、付着成膜材料の厚さが限度を 越えると、剥離応力によって電解銅箔自身が引き裂かれ て成膜装置用構成部品が露出するという問題も有してい

【0005】これ以外の方法としては、成膜装置用構成 部品の表面に小径の鋼球を噴射させるショット・ブラス トやガラス玉を噴射させるガラスビーズ・ブラスト(G BB)を行って表面の清浄化をはかると共に、凹凸を形 成させ表面積を増大させて、付着成膜材料の付着力を増 大させようとする試みもあるが、付着成膜材料の剥離脱 落の防止効果は不十分であるほか、不十分であるが故に ブラスト処理を何回も繰り返すことになり、成膜装置用 構成部品にブラスト時の衝撃熱による歪が蓄積され、破 損に至る場合もある。

【0006】更には、成膜装置用構成部品の母材の表面 をショット・ブラストし、更にその上へ軟らかい金属を 溶射する方法、例えば、A1 (アルミニウム) 合金母材 の表面にA1溶射膜を形成させる方法があり多用されて いる。この方法は付着成膜材料の剥離応力を軟らかいA 1 溶射膜が変形して緩和させるという点では合理的であ るが、成膜材料が剥離応力の大きいTa(タンタル)系 である場合には、付着成膜材料の厚さが0.5mm程度 になると、A1溶射膜とアルミニウム合金母材との間で 剥離を生じるという問題があり、現在のところ解決の方 法は見出されていない。

【0007】(従来例1)上述のような問題を解決する ものとして、本願出願人の出願による特開平8-277 460号公報、「成膜装置用構成部品及びその製造方 法」には、例えば図3のAの部分平面図、同じくBの部 分側面図に示すように、A1合金の板材の片面に機械加 膜途中に剥離脱落して飛散することがパーティクルの発 50 工によって縦横の両方向に2mmピッチで幅1mmの溝

を掘り、深さ2mmとして形成される山M、谷Nを丸めた母材とし、その凹凸面をショットブラスト処理した後、濃度17%の硫酸に常温で24時間浸漬し、水洗、乾燥したものが開示されている。そして、そのようにして作成される防着板はTaが厚さ5~6mmに付着しても剥離脱落せず、長期間にわたって成膜装置内にパーティクルを発生させない構成部品として優れたものであった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】成膜材料が付着した成 10 膜装置用構成部品は成膜装置のメンテナンス時などにおいて、付着した成膜材料を取り除いて再使用することが行なわれる。しかし、従来例1の成膜装置用構成部品は成膜材料が厚く付着しても剥離脱落しないという点では好ましいものであるが、成膜装置のメンテナンス時などにおいて、厚く付着した成膜材料を機械的に取り除くには困難があり、また成膜材料の付着した構成部品を例えば硫酸や硝酸に浸漬しても、成膜材料の種類によっては付着成膜材料の溶解よりは構成部品の溶解の方が先に進行する等、成膜装置用構成部品の再使用に関して問題が 20 あった。

【0009】本発明は上記の問題に鑑みてなされ、成膜時には成膜材料が厚く付着しても剥離脱落せず、成膜装置のメンテナンス時などにおいては、付着成膜材料を取り除いて容易に再使用し得る成膜装置用構成部品を提供することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】上記の課題は請求項1の構成によって解決されるが、その解決手段を実施の形態によって例示すれば、図1は成膜装置用構成部品の表面30部分の拡大断面図であり、同構成部品は金属の板材、例えばアルミニウム合金(A5052)の板材からなる母材1の表面に、母材1と比較して無機酸に溶解し易い金属、例えば銅からなる下層易溶性金属膜2を形成し、更にその上にステンレス鋼(SUS420J2)による多孔性金属膜3を形成したものであり、このように形成した成膜装置用構成部品によって上記の課題は解決される。

【0011】この成膜装置用構成部品を成膜装置内で使用すると、付着する成膜材料の厚さは成膜時間の経過と共に増大するが、成膜材料の剥離応力が大であっても、表面を凹凸状とした母材とすることによって、成膜途中には剥離脱落せず、メンテナンス時に取り外した成膜装置用構成部品を無機酸に浸漬すると、構成部品の端部から多孔性金属膜3を経由し浸入する無機酸、例えば硫酸や硝酸、ないしはそれらの混酸によって下層易溶性金属膜2が溶解され、厚く付着した成膜材料5が多孔性金属膜3と共に比較的短時間で母材1から脱落するので母材1を容易に再使用に供し得る。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態による成膜装 置用構成部品は金属の板材、もしくは表面に凹凸を設け た金属の板材を母材として作製される。金属の種類は特 に限定されないが、一般的にはアルミニウム合金、アル ミニウム、ステンレス鋼(SUS304)、チタン等が 使用される。母材の表面に凹凸を設ける場合には機械加 工性の点でアルミニウム合金またはアルミニウムとする ことが好ましい。表面が凹凸状の母材の例を図3、図4 に示した。図3は表面に比較的角張った凹凸を設けた母 材1を示し、図3のAはその部分平面図、図3のBは部 分側面図である。すなわち、厚さ5mmの板状の母材の 片面に、縦方向と横方向にそれぞれ、2mmピッチで幅 1mmの溝を掘り、深さを2mmとして形成される山M と谷Nの角を丸めたものである。勿論、この凹凸の深さ や幅のピッチは1mm以下としてもよい。そのほか、図 4のAの部分平面図、図4のBの部分側面図に示すよう に、表面に丸味のある凹凸を設けた母材1'としてもよ い。剥離応力が小さい成膜材料の場合には表面が平面状 の母材を使用してもよいがその母材の図示は省略する。 そして成膜装置用構成部品は、例えば母材1について説 明すれば、表面をガラスビーズ・ブラストまたはショッ ト・ブラスト処理して汚れを除きかつ粗面とした後、そ の表面部分の断面図である図1に示すように、母材1の 表面に母材1と比較して無機酸に溶解し易い金属からな る下層易溶性金属膜2を形成し、その上へ多孔性金属膜 3を重ねて形成する。

【0013】図1に示す下層易溶性金属膜2は母材と比 較して硫酸、硝酸などの無機酸、ないしはそれらの混酸 に溶解し易い金属、例えばCu (銅)を母材1の表面に 溶射して形成される。下層易溶性金属膜2の厚さに制限 はないが、コストと効用を考慮して厚さ0.05~0. 15mmの範囲内とするのが好ましい。因みに、2~3 種の金属を濃度17%の硫酸に常温浸漬した時の溶解速 度比は、例えば母材1の材料であるアルミニウム合金 (A5052) を1として、Cuは25、Ni (ニッケ ル) は20、アルミニウム合金(A2017) は2であ った。勿論、下層易溶性金属膜2を形成させる金属はC u、Ni に限らずアルミニウム合金(A2017)でも よく、母材1の材料と比較して溶解性が大であり、付着 した成膜材料5 (図1において一点鎖線で示す)が多孔 性金属膜3と共に母材1から剥離し易いものであれば、 金属の種類は特に限定されない。勿論、合金であっても よい。また、上記の溶解速度比は浸漬に使用する無機酸 の種類によって異なることは言うまでもない。

【0014】また、下層易溶性金属膜2の上へ重ねて形成される多孔性金属膜3は比較的高い融点を有する金属、例えばステンレス鋼(SUS420J2)を溶射して形成される。多孔性金属膜3の厚さも特に限定されないが、コストと効用を考慮して厚さ0.1~0.3mmの範囲内とするのが好ましい。周知のように、多孔性金

属膜3は溶射される金属微粒の表面が溶融し内部が完全 には溶融していない状態で成膜されることにより、例え ば気孔率4~15%の連続気孔pを包含して形成され る。すなわち、使用する金属の融点と溶射条件(溶射温 度、その他) との関連において各種の金属による多孔性 金属膜3を形成し得る。との多孔性金属膜3は、成膜材 料が付着した成膜装置用構成部品を無機酸に浸漬する時 に、連続気孔pが無機酸の通路となって無機酸が浸入 し、下層易溶性金属膜2を溶解することに寄与する。従 って、付着成膜材料5の剥離応力によって多孔性金属膜 3が破壊されることは望ましくなく、多孔性金属膜3の 形成には比較的剛性のある金属を使用することが好まし い。勿論、浸漬する無機酸によって溶解され難い金属で あることが必要である。それらの観点からは、上記のス テンレス鋼 (SUS 4 2 0 J 2) 以外に、TaやW (タ ングステン) 等が適している。

【0015】上述の様に構成される成膜装置用構成部品は、成膜装置内での成膜時に付着成膜材料5が成長し厚さ5mm程度となっても剥離脱落することはない。そして、成膜装置のメンテナンス時などにおいて、成膜装置 20から付着成膜材料5が厚く成長した構成部品を取り出して例えば硫酸に浸漬すると、構成部品の端面部に露出している多孔性金属膜3を経由して硫酸が浸入し下層易溶性金属膜2が溶解され、5~15時間後には、付着成膜材料5が多孔性金属膜3と共に母材1から脱落する。付着成膜材料5が脱落した母材1は水洗し乾燥した後、再びその表面に易溶性金属膜2を形成し、更にその上へ多孔性金属膜3を形成することによって再使用される。

【0016】上記の成膜装置用構成部品は母材1の表面 に下層易溶性金属膜2と多孔性金属膜3を形成させた二 30 層膜構成の場合であるが、図2に示すように、更にその 多孔性金属膜3の上へ下層易溶性金属膜2と同様な上層 易溶性金属膜4を形成させて三層膜構成としてもよく、 こうすることによって、付着成膜材料の剥離に要する無 機酸への浸漬時間がほぼ半減する。

[0017]

【実施例】次に本発明の成膜装置用構成部品を実施例に よって具体的に説明する。

【0018】(実施例1)図3に示す角張った凹凸の表面を有する母材1、すなわち、アルミニウム合金(A5 40 052)の厚さ5mmの板材の片面をエンドミルで切削して、縦方向と横方向とのそれぞれに、2mmピッチで幅1mmの溝を掘り、深さを2mmとして形成される山Mと谷Nの角を丸めた凹凸を有する母材1を用意した。この母材1の凹凸面をガラスビーズ・ブラスト処理して表面の汚れを除きかつ粗面とした。次いで、図1に示すように、母材1の表面に硫酸に溶解し易いCuを溶射して厚さ0.1mmの下層易溶性金属膜2を形成し、更にその上へステンレス鋼(SUS420J2)を溶射して厚さ0.2mmの多孔性金属膜3を形成して二層金属膜 50

を有する板材とした。

【0019】上記の二層金属膜の板材を複数枚用意し、真空槽内でTaをスッパタさせてガラス基板に成膜する成膜装置のTaターゲット板の周囲に、それらの板材を凹凸面が内側となるように筒状に組み合わせて設置して防着板とした。成膜操作を開始してバッチ数を重ねるに従い、防着板へ付着するTaからなる付着成膜材料5は厚さが増大したが、厚さが5~6mmとなっても、剥離応力が大きいとされるTaの付着成膜材料5が剥離脱落することはなかった。これは防着板に設けた凹凸が剥離応力を分散させたことによる。

【0020】また、成膜操作の停止後、Taが厚く付着した防着板を成膜装置から取り外して、17%濃度の硫酸を張った浸漬槽に投入したが、およそ10時間経過後にTaの付着成膜材料5が多孔性金属膜3と共に防着板から脱落した。これは、硫酸がステンレス鋼(SUS420J2)による多孔性金属膜3内を浸入してCuの下層易溶性金属膜2を溶解したことによる。このTa付着物が脱落した母材1を浸漬槽から取り出し水洗乾燥した後、上述した新品の母材1の場合と同様にしてその表面にCuの下層易溶性金属膜2を形成し、ステンレス鋼(SUS420J2)の多孔性金属膜3を形成させて、母材1を容易に再利用に供し得た。

【0021】(実施例2)実施例1で使用した母材1の凹凸面をガラスビーズ・ブラスト処理して表面の汚れを除きかつ粗面とした後、図2に示すように、母材1の表面にCuを溶射して厚さ0.05mmの下層易溶性金属膜2を形成した上へステンレス鋼(SUS420J2)を溶射して厚さ0.2mmの多孔性金属膜3を形成し、更にその上にCuを溶射して厚さ0.05mmの下層易溶性金属膜4を形成して三層金属膜を有する板材とした。上記の三層金属膜の板材を、実施例1と同じ成膜装置のTaターゲット板の周囲に、それらの板材の凹凸面が内側となるように、筒状に組み合わせて設置して防着板とした。成膜のバッチ数を重ねるに従い、防着板へ付着するTaからなる付着成膜材料5は厚さが増大したが、厚さが5~6mmとなっても剥離脱落することはなかった。

【0022】また、成膜操作の停止後、Taが厚く付着した防着板を取り外して、17%濃度の硫酸に浸漬したが、付着成膜材料5は約5時間で脱落し、実施例1の場合と比較して脱落までの浸漬時間は半減した。これはステンレス鋼(SUS420J2)の多孔性金属膜3内を浸入した硫酸がCuの下層易溶性金属膜2と上層易溶性金属膜4とを同時に溶解したことによると思われる。付着成膜材料5の脱落した母材1を浸漬槽から取り出し水洗乾燥した後、新品の母材1の場合と同様に、その表面にCuによる下層易溶性金属膜2、ステンレス鋼(SUS420J2)による多孔性金属膜3、Cuによる下層易溶性金膜4からなる三層金属膜を形成させることによ

6

,

り、母材1を容易に再利用し得た。

【0023】(実施例3)図4に示す丸味のある凹凸の表面を有する母材1'、すなわち、アルミニウム合金 (A5052)の厚さ5mmの板材の片面をエンドミルで切削して、縦方向と横方向とのそれぞれに、2mmビッチで幅1mmの溝を掘り、深さを2mmとして形成される山Mと谷NにR0.5mmの丸味を付けた凹凸を有する母材1'を用意した。この母材1'の凹凸面をショット・ブラスト処理して表面の汚れを除きかつ粗面とした。次いで、図1を授用して、母材1'の表面に硫酸に 10溶解し易いNiを溶射して厚さ0.1mmの下層易溶性金属膜2'を形成し、更にその上へステンレス鋼(SUS420J2)を溶射して厚さ0.2mmの多孔性金属膜3'を形成して、二層金属膜を有する板材を作製した。

【0024】上記の二層金属膜の板材を複数枚用意して真空槽の内壁材とした。すなわち、Si(シリコン)基板に形成されているSiO,(酸化けい素)膜上のTiN(窒化チタン)薄膜の全面に、WF。(6弗化タングステン)ガスとH、(水素)ガスとによってW膜を形成20させるCVD法の成膜装置の真空槽の内壁面の一部に上記の二層金属膜の内壁材を、それらの凹凸面が内側となるように取り付けた。成膜操作を開始してバッチ数を重ねるに従い、内壁材の凹凸面におけるWからなる付着成膜材料5'の厚さは増大したが、厚さが5~6mmとなっても、Wの付着成膜材料5'が脱落することはなかった。

【0025】また、成膜操作の停止後、Wが厚く付着した内壁材を取り外して、17%濃度の硫酸を張った浸漬槽に投入したが、およそ10時間経過後に付着物成膜材 30料5′が多孔性金属膜3′と共に内壁材から脱落した。また、実施例1と同様に、付着成膜材料5′の脱落した母材1′を浸漬槽から取り出し水洗乾燥した後、上述した新品の母材1′の場合と同様にして、その表面にNiによる下層易溶性金属膜2′、ステンレス鋼(SUS420J2)による多孔性金属膜3′形成して、母材1′を容易に再利用し得た。

【0026】本実施の形態の形態による成膜装置用構成 部品は以上の様に構成され作用するが、勿論、本発明は これらに限られることなく、本発明の技術的思想に基づ 40 いて種々の変形が可能である。

【0027】例えば本実施の形態においては、成膜装置 用構成部品として防着板および真空槽の内壁面を例示したが、本発明の構成部品にはこれら以外の各種の構成部品が含まれることは言うまでもない。構成部品は、成膜装置の種類やタイプによっては同一部品を異なる名称で呼ぶこともあるが、例えば、基板の周囲を抑えるカバーリング、基板を固定するホールダ、基板へ所定形状に成膜させるためのマスク、真空蒸着装置において金属蒸気の流れを導くチムニー(煙突)や蒸発源を開閉するシャ 50

ッター、スパッタ装置においてターゲットに近接して設置されるアースリング、CVD装置において原料ガスを吹き出させるシャワープレート等であり、換言すれば成膜装置内で基板以外に成膜材料が付着する全ての構成部品を指す。

【0028】また本実施の形態においては、スパッタ法、CVD法の成膜装置における構成部品を例示したが、本発明の成膜装置用構成部品は真空蒸着法による成膜装置のほか気相成長方法による全ての成膜装置の構成部品を含む。

【0029】また本実施の形態においては、アルミニウム合金の平板の片面に縦方向、横方向に2mmビッチで幅1mmの溝を掘り、深さ2mmの溝として角張った凹凸、または丸味のある凹凸を形成したが、この凹凸の形状や大きさは成膜材料に固有の剥離応力に応じて適宜決定されるものであり、一概には定め得ない。また、剥離応力の大きさは付着成膜材料の厚さに比例するので、固有の剥離応力が小さい成膜材料が薄くしか付着しない構成部品においては、母材を平面状とすることも可能である。

【0030】また本実施の形態においては、構成部品の母材1の片面に凹凸を設け、その表面に下層易溶性金属膜2、多孔性金属膜3等を形成して成膜装置用構成部品としたが、成膜装置用構成部品の形状と成膜材料の付着状況によっては、母材1の両面に凹凸を設けて下層易溶性金属膜2、多孔性金属膜3等を形成するようにしてもよい。この場合には、無機酸への浸漬に際し、必要によっては多孔性金属膜の一部を露出させる必要がある。

[0031] また本実施の形態においては、下層易溶性 金属膜2を溶射法によって形成したが、これに代えて化 学めっき法または電解めっき法によって形成してもよい。

[0032]

【発明の効果】本発明の成膜装置用構成部品は上述のような形態で実施され、以下に述べるような効果を奏する。

【0033】本発明の成膜装置用構成部品は成膜装置内において使用される時、付着成膜材料が時間の経過と共に成長しても脱落せず、成膜される基板を汚染しない。また、成膜装置のメンテナンス時などにおいて、成膜装置から成膜材料の付着した構成部品を取り出して無機酸に浸漬することにより、多孔性金属膜を経由し無機酸が浸入して下層易溶性金属膜を溶解し、付着成膜材料が母材から脱落するので、母材の再使用が極めて容易となり、成膜装置の稼動率、生産性を向上させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の成膜装置用構成部品の表面部分の断面図である。

【図2】実施例2の成膜装置用構成部品の表面部分の断面図である。

8

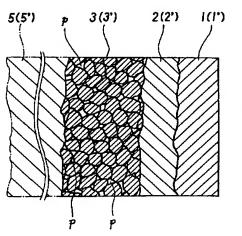
【図3】角張った凹凸を表面に有する母材を示す図であ り、Aは部分平面図、Bは対応する部分側面図である。 【図4】丸味のある凹凸を表面に有する母材を示す図で あり、Aは部分平面図、Bは対応する部分側面図であ る。

【符号の説明】

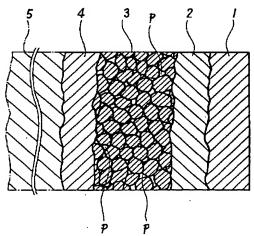
1 母材 * 1' 母材

- 2 下層易溶性金属膜
- 多孔性金属膜 3
- 上層易溶性金属膜
- 付着成膜材料
- 気孔

【図2】



【図1】



【図3】

[図4]

